

# 研 究 報 告 書

## 「アニオン応答性組織構造の創製と機能探索」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：前田 大光

### 1. 研究のねらい

電荷種(イオン)間の相互作用を巧みに制御できる分子システムを精密に構築することによって、「配向された塩(イオンペア)」として、既存システムにはない特異な物性を発現する機能性電子・光材料への展開が可能になる。とくに  $\pi$  共役系分子を適切に設計・合成し、それらが電荷種(イオン)との会合体を形成することができれば、対イオンとの相互作用を利用した多様な集積化が実現しうる。本研究課題では、負電荷種(アニオン)と相互作用可能な  $\pi$  共役系分子(レセプター)を設計・合成し、アニオンフリーおよびアニオン共存下での集合体(組織構造)の創製と次元制御をめざして研究を実施した。

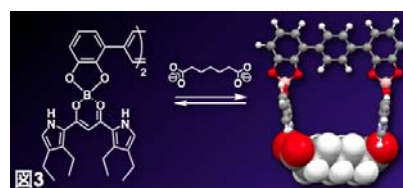
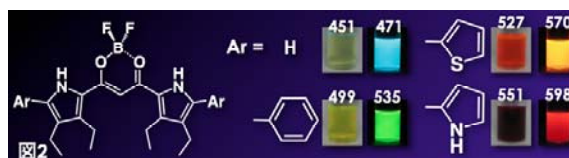
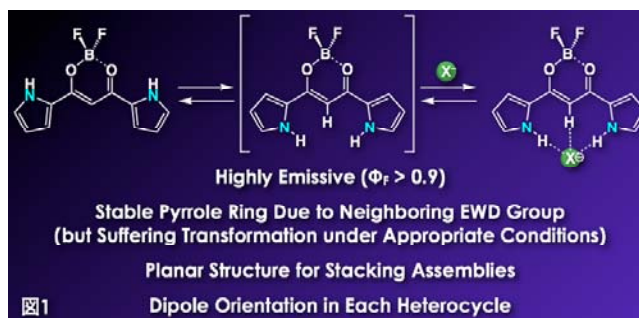
### 2. 研究成果

#### 2-1. はじめに

研究者は認識対象としてアニオンに注目し、その過剰電子が $\pi$ 共役系分子に非局在化することによる電子・光物性の変調、さらに集合化能の制御を基軸として研究を進めてきた。<sup>[1-3]</sup> アニオン認識能を有する $\pi$ 共役系レセプターの構成素材として、NH部位が水素結合供与性を有するピロール環に着目した。ピロール環を適切に配置した $\pi$ 共役系分子を合成することによって、電荷的に中性の平面状レセプター分子からは、たとえばハライドイオンとの会合によって「平面状負電荷種」を形成することも可能になる。本研究課題では、アニオン応答性を示す $\pi$ 共役系分子の合成を基軸とし、それらをビルディングブロックとして、多様な次元性・階層性を有する集合体・組織構造の開発を目標として研究を行い、新機能の発現、新概念の提唱へ向けた端緒を切り拓いたので、<sup>[4-6]</sup> 以下に研究成果の概要を紹介する。

#### 2-2. アニオン応答性 $\pi$ 共役系分子の創製

われわれはジピロリルジケトンホウ素錯体を 2005 年に初めて報告したが(図 1)、<sup>[2a]</sup> 非常にシンプルな構造(分子量 250)にも関わらず、過去に報告例がないのは当時驚きであった。この $\pi$ 共役系分子は、非環状構造のため協同効果が期待できないにもかかわらず、NH部位の(結果的に)絶妙な配置によって種々のアニオンに対して高い認識能を発現する点が大なる特徴である。また可視光領域に吸収帯を有し、蛍光量子収率も 0.9 以上と非常に高い値を示すため、電子・光材料としての応用展開も可能である。ピロール環周辺への多様な置換基導入方法を検討し、<sup>[2b]</sup> とくに、ピロール $\beta$ 位置換レセプターに対するヨウ素化およびカップリング反応による芳香環導入が可能であることを見出した(図 2)。<sup>[4c,d]</sup> さらにホウ素周辺への置換基導入法も検証し、BF<sub>2</sub>ユニットのほか、ジオール(カテコール)ホウ素錯体<sup>[4b]</sup>およびジフ



フェニルホウ素錯体<sup>[4]</sup>を合成した。またカテコールホウ素錯体の合成法にしたがいターフェニル架橋 $\pi$ 型 2 量体を得ることに成功し、レセプターユニット間の距離に対応する適切なジアニオン認識が可能であることを明らかにした(図 3)。

### 2-3. 0次元から1次元への拡張：アニオン駆動型フォールディングの発現

一連のジピロリルジケトンホウ素錯体の特徴として、アニオン会合時にピロール環反転が不可欠、すなわち分子の動的構造変化が誘起される点が挙げられる。レセプターユニットを適切に共有結合で連結したオリゴマー分子を合成し、2 量体および4 量体において、[1+1]型および[1+2]型のアニオン駆動型らせん構造を溶液中で構築することを明らかにした(図 4)。2 量体および4 量体は $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中において $\text{Cl}^-$ に対し $5.9 \times 10^7$ および $1.2 \times 10^8$

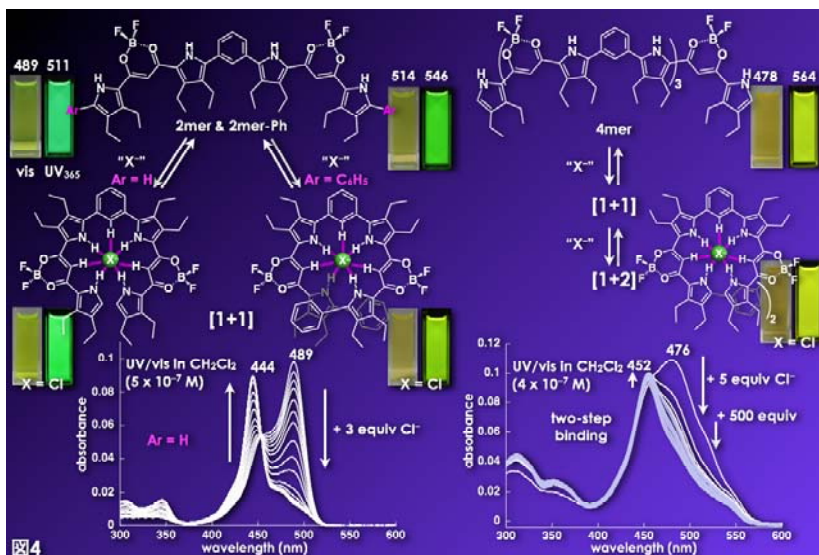


図4

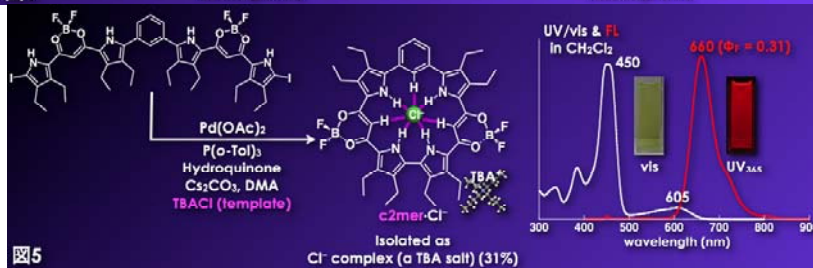


図5

(一段階目) $M^{-1}$ という会合定数を達成したが、アニオン会合による動的構造変化の実時間観測(速度定数の評価)にも成功した。また固体状態において、2 量体を芳香環修飾することによって[2+2]型二重らせん構造を構築することを見出した。さらに 2 量体のヨウ素化およびホモカップリングによって合成される環状分子においては、合成時のテンプレートとして用いた $\text{Cl}^-$ がシリカゲル精製によっても環内部から解離せず(図 5)、異常に高い会合能( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中において $2 \times 10^{10} M^{-1}$ )を保持していることが明らかとなった。<sup>[5]</sup>

### 2-4. アニオンレセプターからなる組織構造の創製

ジピロリルジケトンホウ素錯体は $\pi$ 共役系部位間での相互作用によって積層型集合体の形成が可能であり、その集合体形態の評価および電子・光物性の検証を行った。実際に結晶(固体)状態における集合体形態を単結晶X線構造解析によって明らかにし、同一分子での結晶多形やレセプター周辺置換基によるパッキング構造の違いに起因した電子・光物性や電荷輸送能の評価を行い、レセプタ

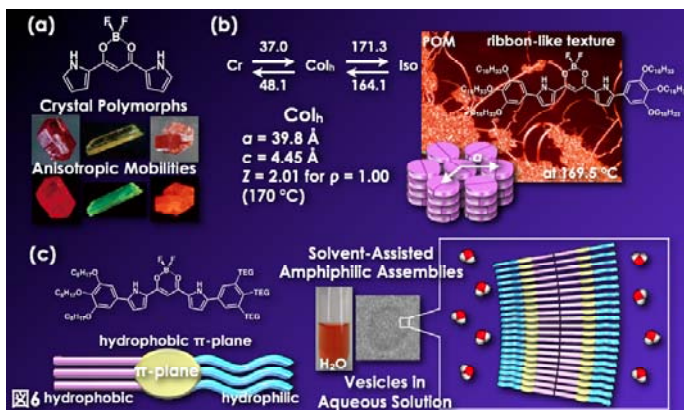
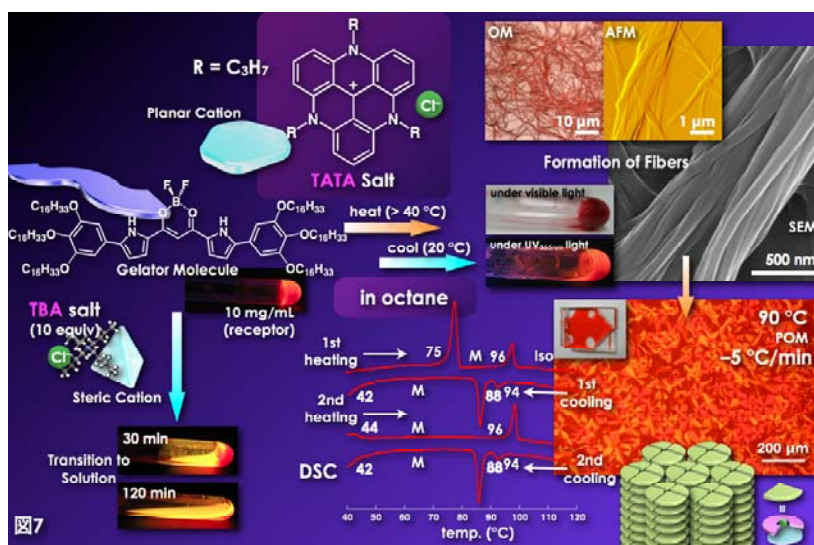


図6

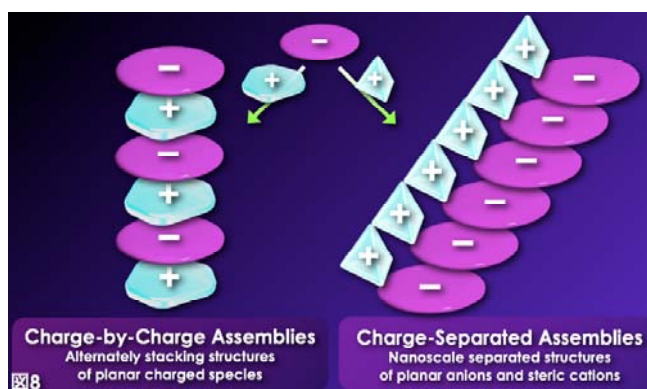
—アニオン会合体における対カチオンの効果を明らかにした(図 6a)。<sup>[4k]</sup> さらに $\pi$ 共役系レセプターユニットの周辺修飾によって2次元・3次元組織化を検討し、多様なソフトマテリアルへの展開を実現した。たとえば、長鎖アルキル基の導入によっておもに炭化水素系溶媒をゲル化した超分子ゲルの創製を確認した。<sup>[2b,4i]</sup> また、長鎖アルキル置換体はサーモトロピック液晶性を発現し、XRD測定によって棒状分子が水素結合などの分子間相互作用によって2分子で円盤状ユニットを形成し、ヘキサゴナルカラムナー相を形成することを明らかにした(図 6b)。<sup>[4i]</sup> 一方、親水性基を導入した両親媒性誘導体は水溶液中においてH会合体からなる集合体(ベシクル)を形成することをcryo-TEMによって確認し、<sup>[4e]</sup> その置換基導入形態によってミセルや円筒状ミセルを形成することが分かった(図 6c)。<sup>[4i]</sup>

### 2-5. 3次元組織化から電荷積層型集合体への展開

オクタンから形成される超分子ゲルは、アニオンの立体型カチオン塩添加によって溶液へ転移するが、<sup>[2b]</sup> 対照的に平面状カチオン塩共存下において新たなゲル状組織体を与えた。放射光X線を含む各種分光測定から、平面状構造を有するレセプター—アニオン会合体は平面状カチオンとの



交互積層、すなわち「電荷積層型集合体」を形成し、そのカラムナー配列構造を基盤とした組織構造を構築することが示唆された。この組織構造はサーモトロピック液晶性を示し、予備的ではあるが電場応答性を発現することも明らかにした(図 7)。電荷種間での相互作用を利用した積層型集合体構造は、これまで単結晶X線構造解析(固体状態)では多数見出しているが、<sup>[1f]</sup> 今回、平面状電荷種の構造や周辺置換基を適切に選択することによって、ソフトマテリアル形成を念頭においた新たな集積化戦略として示すことができたといえる(図 8)。<sup>[6]</sup>



### 参考文献:

- [1] Reviews and book chapters: (a) Maeda, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5313–5325. (b) Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11274–11282. (c) Maeda, H. *J. Incl. Phenom.* **2009**, *64*, 193–214. (d) Maeda, H. in *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R., Eds.; World Scientific: New Jersey, **2010**, Vol. 8, Ch. 38. (e) Maeda, H. in *Anion Complexation in Supramolecular Chemistry, Topics in Heterocyclic Chemistry*; Gale P. A., Dehaen, W., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **2010**,

- 24, 103–144. (f) Maeda, H.; Haketa, Y. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 188–199. (g) Maeda, H. in *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, Nakanishi, T. Ed.; Wiley, submitted. (h) Maeda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in preparation.
- [2] Selected publications for anion binding before 2007: (a) Maeda, H.; Kusunose, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5661–5666. (b) Maeda, H.; Haketa, Y.; Nakanishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13661–13674.
- [3] Selected publications for metal complexation: (a) Maeda, H.; Hashimoto, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7900–7907. (b) Hashimoto, T.; Nishimura, T.; Lim, J. M.; Kim, D.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11653–11661.
- [4] (a) Maeda, H.; Terasaki, M.; Haketa, Y.; Mihashi, Y.; Kusunose, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *10*, 433–436. (b) Maeda, H.; Fujii, Y.; Mihashi, Y. *Chem. Commun.* **2008**, 4285–4287. (c) Maeda, H.; Haketa, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3091–3095. (d) Maeda, H.; Mihashi, Y.; Haketa, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3179–3182. (e) Maeda, H.; Ito, Y.; Haketa, Y.; Eifuku, N.; Lee, E.; Lee, M.; Hashishin, T.; Kaneko, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3706–3719. (f) Maeda, H.; Haketa, Y.; Bando, Y.; Sakamoto, S. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 792–796. (g) Maeda, H.; Eifuku, N. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 208–209. (h) Maeda, H.; Fujii, R.; Haketa, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1469–1482. (i) Maeda, H.; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Asano, A.; Honsho, Y.; Seki, S.; Shimizu, M.; Mukai, H.; Ohta, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4559–4561. (j) Maeda, H.; Takayama, M.; Kobayashi, K.; Shinmori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4308–4315. (k) Maeda, H.; Bando, Y.; Haketa, Y.; Honsho, Y.; Seki, S.; Nakajima, H.; Tohnai, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10994–11002. (l) Maeda, H.; Eifuku, N.; Haketa, Y.; Ito, Y.; Lee, E.; Lee, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press (DOI: 10.1039/C0CP02294B).
- [5] Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* in press (DOI: 10.1002/chem.201002748).
- [6] Haketa, Y.; Sasaki, S.; Ohta, N.; Masunaga, H.; Ogawa, H.; Mizuno, N.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Maeda, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10079–10083.

### 3. 今後の展開

$\pi$  共役系分子によるイオン認識(化学刺激応答)や集合体形成のめざすべきもの(ところ)は、はたして何(どこ)なのか。現時点ではまだその答えを模索している段階であるが、少なくとも既存システムにはないマテリアル創製およびその形成手法(考え方)を提示できつつあるのではないかと思う。とくに電荷種間での相互作用(強さ・形態)を自在に制御できれば、積層構造からは強誘電体特性、また現在検討中の「電荷種分離配置型集合体」からは電荷輸送特性の発現などが期待できる。集合体形成の基盤となるレセプター骨格の自在な周辺修飾によって、電荷種からなる集合体の物性変調も制御可能であり、機能的マテリアルへの最適化を検討する予定である。

### 4. 自己評価

さきがけ研究課題の申請段階、また開始段階でもこの課題の真の方向は明確に固まっていなかったと思う。過去に十分に研究が行われていない素材—アニオン—を利用して、何か新しいことができないか、それだけを模索していた。新たに研究室を立ち上げ 4 年目での採択であり、稚拙な結果を基に、それを研究期間中にいかに(レベル高く)展開していくかということが最重要課題であった。その点では、確たる(チャレンジングな)目標にむけて邁進する本来の「さきがけ研究」とは大きく離れた位置にあったのかもしれない。しかし、3 年あまりの研究期間において、マテリアル科学に対するアニオン(負電荷種)の持つ意味、とくにこれまで開拓されてこなかった有機電荷種間の次元制御された相互作用を明確に意識し、それをソフトマテリアル形成へと「昇華」できたことは、自由な発想で研究を推進できる、このさきがけ研究ならではの成果ではないかと思う。今後、電荷種間相互作用を利用した集合体形成に焦点を当て研究を進めていきたいと考えているが、しかし対象・目的に固執しすぎず、新たな化学を展開できればと考えている。

## 5. 研究総括の見解

ピロール環の特徴を活かしてハロゲンイオンなどのアニオンと特異的に相互作用できる分子システム的设计・合成を成し遂げ、らせん構造などのアニオン駆動型の様々な組織体の構築に成功している。新しい構造体形成法の端緒を開いた研究として高く評価できるので、さらなる展開を期待する。

## 6. 主要な研究成果リスト

### 1. 論文(原著論文)発表

1.	<u>Maeda, H.</u> ; Ito, Y.; Haketa, Y.; Eifuku, N.; Lee, E.; Lee, M.; Hashishin, T.; Kaneko, K. "Solvent-Assisted Organized Structures Based on Amphiphilic Anion-Responsive $\pi$ -Conjugated Systems" <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2009</b> , <i>15</i> , 3706–3719.
2.	<u>Maeda, H.</u> ; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Asano, A.; Honsho, Y.; Seki, S.; Shimizu, M.; Mukai, H.; Ohta, K. "Discotic columnar mesophases derived from 'rod-like' $\pi$ -conjugated anion-responsive acyclic oligopyrroles" <i>Chem. Commun.</i> <b>2010</b> , <i>46</i> , 4559–4561.
3.	<u>Maeda, H.</u> ; Bando, Y.; Haketa, Y.; Honsho, Y.; Seki, S.; Nakajima, H.; Tohnai, N. "Formation of Metal-Assisted Stable Double Helices in Dimers of Cyclic Bistetrapyrroles that Exhibit Spring-like Motion" <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2010</b> , <i>16</i> , 10994–11002. (Frontispiece)
4.	<u>Haketa, Y.</u> ; Maeda, H. "From Helix to Macrocyclic: Anion-Driven Conformation Control of $\pi$ -Conjugated Acyclic Oligopyrroles" <i>Chem. Eur. J.</i> in press (DOI: 10.1002/chem.201002748).
5.	<u>Haketa, Y.</u> ; Sasaki, S.; Ohta, N.; Masunaga, H.; Ogawa, H.; Mizuno, N.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Maeda, H. "Oriented Salts: Dimension-Controlled Charge-by-Charge Assemblies from Planar Receptor–Anion Complexes" <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> <b>2010</b> , <i>49</i> , 10079–10083. (Selected as a "Hot Paper" and "Press Release")

### 2. 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 前田 大光

発明の名称: 非環状オリゴピロール化合物

出 願 人: 立命館大学

出 願 日: 2009/3/11

### 3. 学会発表(主要な招待講演のみ)

1. 「アニオン応答性組織構造の創製」TARA 研究会セミナー(つくば)・2007年10月
2. "Formation of Anion-Responsive Organized Structures" Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (日中機能性分子の合成と自己組織化シンポジウム)(北京)・2008年2月
3. "Anion-responsive organized structures based on acyclic oligopyrroles" 236th ACS National Meeting (フィラデルフィア)・2008年8月
4. 「刺激応答性  $\pi$  共役系素子の創製と超分子化学」第40回構造有機化学若手の会夏の学校(河口湖)・2008年8月
5. "Charge-by-Charge Assemblies from  $\pi$ -Conjugated Acyclic Anion Receptors" Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (日中機能性分子の合成と自己組織化シンポジウム)(北京)・2008年12月
6. 「ピロール環を基盤とした新規  $\pi$  共役系の創出」日本化学会第89春季年会(船橋)・2009年3月(日本化学会進歩賞受賞講演)
7. "Supramolecular Chemistry Based on  $\pi$ -Conjugated Acyclic Oligopyrroles" 九州大学

- GCOE「未来分子システム科学」第5回国際ワークショップ（福岡）・2009年4月
8. “CHARGE-BY-CHARGE ASSEMBLIES FROM  $\pi$ -CONJUGATED ACYCLIC ANION RECEPTORS” The 90th MANA Special Seminar in NIMS（つくば）・2009年7月
  9. “CHARGE-BY-CHARGE ASSEMBLIES FROM  $\pi$ -CONJUGATED ACYCLIC ANION RECEPTORS” Interfaces Department Seminar at Max Planck Institute of Colloids and Interfaces（ポツダム）・2009年7月
  10. 「電荷種間での相互作用を利用した超分子集合体の創製」第72回高分子若手研究会〔関西〕（四條畷）・2009年7月
  11. 「電荷種間での相互作用を利用した超分子集合体の創製」第3回日本化学会関東支部大会（東京）・2009年9月
  12. 「化学刺激応答性  $\pi$  共役系色素分子からなる超分子集合体の創製」大阪大学産業科学研究所・第3回量子ビーム科学研究施設研究会（茨木）・2010年1月
  13. 「アニオン応答性分子の超分子化学」第3回日本化学会東海支部若手フォーラム（名古屋）・2010年1月
  14. “Emissive Supramolecular Assemblies Based on Charge-by-Charge Interactions” Asian International Symposium-Organic Photochemistry（日本化学会第90春季年会）（東大阪）・2010年3月
  15. “Supramolecular Chemistry of Anion-Responsive Molecules” Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures（日中機能性分子の合成と自己組織化シンポジウム）（長春）・2010年7月
  16. 「化学刺激応答性  $\pi$  共役系分子からなる集合体の創製」第59回高分子討論会（札幌）・2010年9月
  17. 「化学刺激応答性  $\pi$  共役系を基盤とした超階層構造の創製」高分子学会九州支部フォーラム（有機ナノ集積材料の創製～機能と構造～）（熊本）・2010年10月
  18. “Supramolecular Chemistry of Pyrrole-Based Anion-Responsive Molecules” 九州大学 GCOE「未来分子システム科学」第14回国際ワークショップ（福岡）・2010年11月
  19. “CHARGE-BY-CHARGE ASSEMBLY” Second International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS)（コナ）・2010年12月

#### 4. 受賞

1. HGCS Japan Award of Excellence 2008「非環状型オリゴピロールを基盤とした動的超分子集合体の創製」・2008年7月
2. 第21回有機合成化学協会富士フィルム研究企画賞「 $\pi$ 共役系素子を基盤とした電荷積層型ソフトマテリアルの創製」・2008年12月
3. 第58回（2008年度）日本化学会進歩賞「ピロール環を基盤とした新規  $\pi$  共役系の創出」・2009年3月

#### 5. 著作物（総説）

1. Maeda, H. “Supramolecular Chemistry of Acyclic Oligopyrroles” *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5313–5325. (Microreview/Cover)
2. Maeda, H. “Anion-Responsive Supramolecular Gels” *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11274–11282. (Concepts/Frontispiece)
3. Maeda, H. “Acyclic oligopyrroles as building blocks of supramolecular assemblies” *J. Incl. Phenom.* **2009**, 193–214. (An invited review by a winner of HGCS Japan Award of Excellence 2008/Cover)
4. Maeda, H.; Haketa, Y. “Charge-by-charge assemblies based on planar anion receptors” *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 188–199. (An invited review by a winner of IUPAC prize for young chemists for a special issue on “International Year of Chemistry 2011”)

6. 著作物(書籍(分担))

1. 前田大光「アニオン応答性超分子ゲル」*超分子サイエンス* (国武豊喜 監修) **2009**, NTS, 694–710.
2. 前田大光「アニオン応答性ナノ構造の制御」*次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能* (赤木和夫 編) **2009**, CMC, 426–433.
3. Maeda, H. “Supramolecular Chemistry of Pyrrole-Based  $\pi$ -Conjugated Acyclic Anion Receptors” in *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R. Eds.; World Scientific: New Jersey, **2010**, Vol. 8, Ch. 38.
4. Maeda, H. “Acyclic Oligopyrrolic Anion Receptors” in *Anion Complexation in Supramolecular Chemistry, Topics in Heterocyclic Chemistry*; Gale, P. A., Dehaen, W. Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **2010**, 24, 103–144.